

様 式 C - 1 9、F - 1 9 - 1、Z - 1 9 （共通）

科学研究費助成事業 研究成果報告書



令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：82108

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K20494

研究課題名（和文）熱電・磁性複合材料におけるゼーベックアシスト型横熱電効果の研究

研究課題名（英文）Seebeck-driven transverse magneto-thermoelectric generation in magnetic / thermoelectric composite materials

研究代表者

周 偉男（Zhou, Weinan）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・若手国際研究センター・ICYSリサーチフェロー

研究者番号：20961593

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究は、熱電材料と磁性材料を組み合わせることで新規な複合材料や複合構造を作製することにより、ゼーベック駆動横型磁気熱電効果を利用して大きな横熱電能の実現を目指すものである。熱電材料と磁性材料を積層して電氣的に接触する極めて単純な二層構造に着目し、その横熱電能を表す式を導出した。式を用いる計算より、二層構造の横熱電能がある厚さの比でピークを取り、横熱電能の増大が実現できることを予測した。作成した試料のトランスポート特性が予測した傾向を上手く再現し、最適な厚さの比を持つ試料において磁性材料単体よりも遥かに大きい横熱電能が観測された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、熱電材料と磁性材料を積層しただけのシンプルな構造において、ゼーベック駆動横型磁気熱電効果を利用して大きな横熱電能が得られることを実証した。積層構造のトランスポート特性における計算値と実験結果の良好一致から、複合材料を設計する際の重要な知見が得られた。従来熱電材料と磁性材料を組み合わせる際に使う閉回路構造と比べて積層構造が作りやすく応用上の汎用性が高いため、これを活用した新しい環境発電技術や高感度な熱流センサなどへの展開が期待される。

研究成果の概要（英文）：This project aims to realize large transverse thermopower with Seebeck-driven transverse magneto-thermoelectric generation, where magnetic and thermoelectric materials are combined to create new composite materials. For this purpose, we focused on the simplest way to combine a magnetic material and a thermoelectric material, i.e., stacking a magnetic layer and a thermoelectric layer together to form a bilayer. We derived the expression for its transverse thermopower, which varies with the thickness of the layers, and peaks at a certain thickness ratio. This prediction was well reproduced in the experiment. The sample with the proper thickness ratio showed transverse thermopower much larger than that of the magnetic material.

研究分野：スピнкаロリトロニクス

キーワード：横熱電効果 スピнкаロリトロニクス 熱電変換 異常ネルンスト効果 磁性材料

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

近年、温度勾配と直交する方向に起電力が発生する横型熱電効果が注目され始め、熱電変換の新たな潮流となっている。よく知られている横型熱電効果の一つは磁性材料における異常ネルンスト効果(Anomalous Nernst effect; ANE)で、磁性材料における温度勾配と磁化の外積方向に電界が生じる現象である。従来のゼーベック効果(Seebeck effect; SE)を用いる熱電モジュールと比べて、ANE を利用する横型熱電モジュールはシンプルな二次元構造を持ち、面内方向に磁性材料の長さ(面積)を増やすことで、出力電圧(電力)を高めることができる。この特徴から、モジュールの耐久性と柔軟性の向上、及び生産コストの削減などの利点が期待される[1]。また、横型熱電モジュールの構造を用いる新規熱流センサの動作も実証され[2]、横型熱電効果の実用デバイスへの期待も高まっている。しかし、現在 ANE による横熱電能が室温で $10 \mu\text{V K}^{-1}$ に届かず、一般的な熱電材料の熱電能と比較し小さいため、上記利点を活かした応用の実現にはさらに大きな横熱電能を持つ材料の開拓が強く求められている。

磁性材料の ANE による横熱電能を表す異常ネルンスト係数(S_{ANE})は、

$$S_{\text{ANE}} = \rho_{xx} \alpha_{xy} - \rho_{\text{AHE}} \alpha_{xx}$$

と二つの項に分けて考えることが出来る。ここの α_{xx} (α_{xy})は熱電伝導率テンソルの対角(非対角)成分、 ρ_{xx} は縦方向の電気抵抗率、 ρ_{AHE} は磁性材料における異常ホール効果(Anomalous Hall effect; AHE)を表す異常ホール抵抗率である。AHE は ANE の温度勾配を電流に変えて、電流と磁化の外積方向に電界が生じる現象である。2018 年に、ワイル半金属 Co_2MnGa において大きな S_{ANE} が観測され、トポロジカルな電子構造がもたらす大きな α_{xy} が起源であることが示された。これを機に、大きな α_{xy} を持つ磁性材料の探索が世界的に加速している。

一方、 S_{ANE} における別の項($-\rho_{\text{AHE}}\alpha_{xx}$)に着眼したアプローチも最近提案実証された。この項は $-S_{\text{SE}}\rho_{\text{AHE}}/\rho_{xx}$ に等しく、磁性材料の SE によって誘起された電流が AHE によって横方向に曲げられることで横熱電能が生じる寄与を表している。 S_{SE} は材料のゼーベック係数を表す。一般的に磁性材料の S_{SE} は小さいため横熱電能への寄与が小さいが、前述したアプローチは SE が大きい熱電材料と磁性材料を組み合わせる閉回路作り、磁性材料単体の ANE を遥かに上回る横熱電能を報告した[4]。この現象をゼーベック駆動横型磁気熱電効果(Seebeck-driven transverse magneto-thermoelectric generation; STTG)と命名した。STTG は様々な特性を持つ熱電材料と磁性材料を組み合わせ熱電能や効率を制御する高い自由度を持つ一方、既存の実現方法である閉回路構造が複雑であり、実用化に向けた大きな障壁となっている。

2. 研究の目的

本研究では、閉回路を作らずよりシンプルな構造で熱電材料と磁性材料を組み合わせ、STTG を利用して大きな横熱電能を実現することと共に、その設計指針を明らかにすることを目的とする。そこでまず、熱電材料と磁性材料を直接接触させた極めてシンプルな二層構造に着目する。また、熱電材料と磁性材料の複合材料における横熱電能を正確に評価し、異なる寄与を分離してメカニズムを理解するために、それに適した測定システムの立ち上げが必要である。

3. 研究の方法

試料の横熱電能を含むトランスポート特性を評価するために、物理特性測定システム(Physical Property Measurement System; PPMS)をベースにする測定システムを立ち上げた。試料への配線と温度勾配の印加が出来るサンプルホルダーを作製し、このホルダーを PPMS の中で使うことによって、異なる温度と磁場の元でトランスポート特性の測定を実現した。試料に

ついて、磁性薄膜はマグネトロンスパッタリングを用いて作成した。二層構造における熱電材料は n 型 Si を選び、その上に磁性薄膜を製膜した。試料の微細加工はフォトリソグラフィと Ar イオンミリングにより行った。X 線回折法と透過電子顕微鏡を用いて試料の構造解析を行った。

4. 研究成果

(1) 磁性材料の α_{xy} の新しい評価手法の提案実証

近年報告された大きな ANE を持つ磁性材料において、トポロジカルな電子構造がもたらす大きな α_{xy} に由来するケースがほとんどである。従って、磁性材料の α_{xy} が電子構造を研究する実験手法になりつつあると同時に、大きな ANE を持つ磁性材料探索の重要パラメータとなった。しかし、 α_{xy} は直接に測ることが出来ず、現在主流となる手法は ρ_{xx} 、 ρ_{AHE} 、 S_{SE} 、 S_{ANE} の四つのトランスポート特性を測定した後に S_{ANE} の式を用いて求めるのである。

そこで、立ち上げた測定システムを用いて Co_2MnGa 薄膜の α_{xy} を既存手法と新しい手法で評価して比較を行った。STTG 研究の際に導出した閉回路の横熱電能の式を元に、熱電材料の代わりに SE が小さい金属材料を用いると、図 1(a)に示すように磁性材料の $-S_{SE}\rho_{AHE}/\rho_{xx}$ の項がほとんど打消しされることが分かった。そうすると、閉回路における横熱電能が磁性材料の $\rho_{xx}\alpha_{xy}$ の項の近似となり、 ρ_{xx} が分かれば α_{xy} は求められる。この新しい評価手法は既存手法と比べて必要とするパラメータが半減する。 Co_2MnGa 薄膜における両手法の比較は図 1(b),(c)に示す。このように、提案した新しい手法は広い温度範囲で既存手法とかなり近い結果が得られることを示し、その有効性を実証した[5]。

また、この測定システムを用いて、Ir を添加した Fe_3Co [6]、 CoPt 、 Co_2FeSi などの磁性材料における α_{xy} の評価を行った。

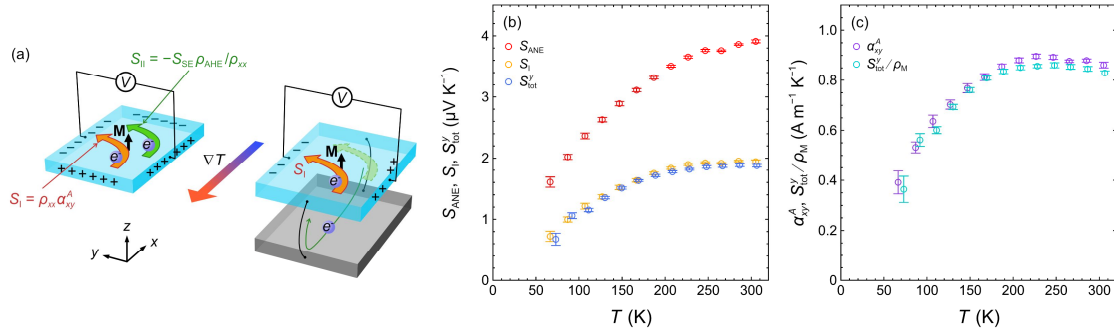


図 1. (a) 磁性材料の ANE による横熱電能，及び磁性材料と SE が小さい金属材料と閉回路を作った際の横熱電能の模式図。(b) Co_2MnGa 薄膜の S_{ANE} ，その $S_1(= \rho_{xx}\alpha_{xy})$ 項，及び Au と閉回路を作った時に横熱電能(S_{tot}^y)の比較。(c) 既存手法より得られた α_{xy} と新しい手法より得られた結果(S_{tot}^y/ρ_M)の比較。 ρ_M は Co_2MnGa の縦方向の電気抵抗率である。

(2) 磁性・熱電二層構造における大きな横熱電能の観測

前述したように、磁性材料の S_{ANE} の一部は、材料自体の SE が AHE によって横方向へ変換されることから生じる。一般的に磁性金属材料の SE は小さいため、大きな SE を持つ熱電材料を磁性材料と積層すれば、二層構造の複合材料における SE は磁性材料単体よりも増大することは容易に想像できる。しかしその一方で、熱電材料自身は磁化に由来した横熱電能を示さないため、複合化によって横熱電能を小さくしてしまう逆の効果も生じる。このせめぎ合いの中で横熱電能を増幅させるためには、熱電材料と磁性材料の各物性値を考慮したモデルを作り、最適な膜厚比率に基づいた設計を行う必要がある。

磁性・熱電二層構造の積層方向の厚さが面内の寸法と比べて十分小さいと仮定すると、二つの抵抗からなる並列回路で表すことが出来る。これにより二層構造の横熱電能の式を導出した。こ

の式に熱電材料と磁性材料のトランスポート特性を入れて計算すると、二層構造の横熱電能がある厚さの比でピークを取り、磁性材料単体よりも大きい横熱電能を実現できることを予測した。この予測を実験的に検証するために、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の n 型 Si 層の上に、厚さ 20 から 500 nm までの Fe-Ga 合金薄膜を成膜して、一連の二層構造を作成した。ここで n 型 Si 層が熱電材料として、Fe-Ga 合金薄膜が磁性材料として機能する。この一連の試料の横熱電能を含むトランスポート特性を系統的に評価したところ、予測した厚さの比に対してピークを取る傾向がよく再現された[図 2]。最適な厚さの比を持つ試料においては $15.2\text{ }\mu\text{V K}^{-1}$ もの横熱電能が観測され、これは Fe-Ga 合金薄膜単体の $S_{\text{ANE}} (= 2.4\text{ }\mu\text{V K}^{-1})$ の 6 倍となる大きな値であり、現在まで室温で最大の S_{ANE} が報告されているワイル半金属 Co_2MnGa と比べてもおおよそ 2 倍となる高い性能である。また、計算と実験の良好一致からモデルの有効性が示唆された[7]。この熱電材料と磁性材料を接触させただけの極めて単純な二層構造における STTG はデバイスへの汎用性が高く、これを活用した新しい環境発電技術や高感度な熱流センサなどへの展開が期待される。

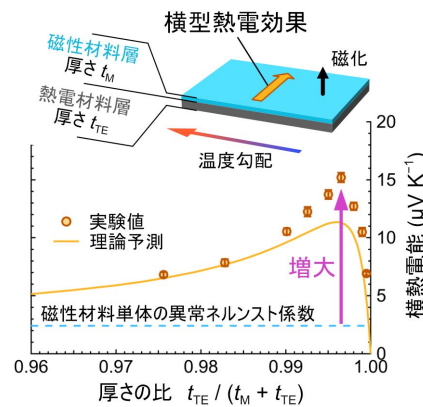


図 2. 二層構造の各層の厚さの比に対する横熱電能の依存性。線は熱電材料と磁性材料のトランスポート特性より計算した予測値で、データ点は試料を測定した実験結果である。点線は磁性材料(Fe-Ga 合金)単体の S_{ANE} を表す。

< 参考文献 >

- [1] K. Uchida, W. Zhou, and Y. Sakuraba, *Appl. Phys. Lett.* **118**, 140504 (2021).
- [2] W. Zhou, and Y. Sakuraba, *Appl. Phys. Express* **13**, 043001 (2020).
- [3] A. Sakai, Y. P. Mizuta, A. A. Nugroho, R. Sihombing, T. Koretsune, M.-T. Suzuki, N. Takemori, R. Ishii, D. Nishio-Hamane, R. Arita, P. Goswami, and S. Nakatsuji, *Nat. Phys.* **14**, 1119 (2018).
- [4] W. Zhou, K. Yamamoto, A. Miura, R. Iguchi, Y. Miura, K. Uchida, and Y. Sakuraba, *Nat. Mater.* **20**, 463 (2021).
- [5] W. Zhou, A. Miura, Y. Sakuraba, and K. Uchida, *Phys. Rev. Appl.* **19**, 064079 (2023).
- [6] R. Toyama, W. Zhou, and Y. Sakuraba, *Phys. Rev. B* **109**, 054415 (2024).
- [7] W. Zhou, T. Sasaki, K. Uchida, and Y. Sakuraba, *Adv. Sci.* **11**, 2308543 (2024).

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 2件）

1 . 著者名 Zhou Weinan, Miura Asuka, Sakuraba Yuya, Uchida Ken-ichi	4 . 巻 19
2 . 論文標題 Direct Electrical Probing of Anomalous Nernst Conductivity	5 . 発行年 2023年
3 . 雑誌名 Physical Review Applied	6 . 最初と最後の頁 064079-1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevApplied.19.064079	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1 . 著者名 Toyama Ryo, Zhou Weinan, Sakuraba Yuya	4 . 巻 109
2 . 論文標題 Extrinsic contribution to the anomalous Hall effect and Nernst effect in Fe3Co single-crystal thin films by Ir doping	5 . 発行年 2024年
3 . 雑誌名 Physical Review B	6 . 最初と最後の頁 054415-1-11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.109.054415	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1 . 著者名 Zhou Weinan, Sasaki Taisuke, Uchida Ken - ichi, Sakuraba Yuya	4 . 巻 -
2 . 論文標題 Direct - Contact Seebeck - Driven Transverse Magneto - Thermoelectric Generation in Magnetic/Thermoelectric Bilayers	5 . 発行年 2024年
3 . 雑誌名 Advanced Science	6 . 最初と最後の頁 2308543-1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/advs.202308543	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件／うち国際学会 1件）

1 . 発表者名 Zhou Weinan, Miura Asuka, Sakuraba Yuya, Uchida Ken-ichi
2 . 発表標題 Direct Electrical Probing of Anomalous Nernst Conductivity
3 . 学会等名 Intermag 2023（国際学会）
4 . 発表年 2023年

1 . 発表者名 Zhou Weinan、Miura Asuka、Sakuraba Yuya、Uchida Ken-ichi
2 . 発表標題 Direct Electrical Probing of Anomalous Nernst Conductivity
3 . 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4 . 発表年 2023年

1 . 発表者名 Toyama Ryo、Zhou Weinan、Sakuraba Yuya
2 . 発表標題 Extrinsic contribution to the anomalous Hall effect and Nernst effect in Fe3Co single-crystal thin films by Ir doping
3 . 学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会
4 . 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 横熱電効果を用いた垂直型熱電変換素子、及び垂直型熱電変換素子の評価方法	発明者 周 偉男、桜庭 裕 弥、内田 健一、追川 康之	権利者 国立研究開発法 人物質・材料研 究機構
産業財産権の種類、番号 特許、2023-109605	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6 . 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7 . 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------